

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-176226

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月12日

C 01 G 33/00
(35/00A-7202-4G
D-7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化ニオブまたは酸化タンタルの改質方法

⑯ 特 願 昭62-336179

⑰ 出 願 昭62(1987)12月28日

⑱ 発 明 者 佐々木 広美 山口県宇部市厚南区大字際波677-8
 ⑱ 発 明 者 田 中 正 山口県宇部市草江1丁目2-18-303
 ⑱ 発 明 者 宗 野 靖 山口県宇部市厚南区大字際波269-5
 ⑲ 出 願 人 セントラル硝子株式会 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
 社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 細 書

1. 発明の名称

酸化ニオブまたは酸化タンタルの改質方法

2. 特許請求の範囲

中性もしくは、塩基性の条件下で品出させた水酸化ニオブまたは水酸化タンタルで、フッ素含有量が8重量% (前記酸化物換算) 以下である水酸化物を酸化物換算重量に対し2重量%以上の酸類で、かつpH6以下の条件下で処理するようにしたことを特徴とする酸化ニオブまたは酸化タンタルの改質方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、酸化ニオブまたは酸化タンタルの粉体特性の改質に関するものである。

(従来の技術)

酸化ニオブまたは酸化タンタルは、金属ニオブまたは金属タンタル、炭化ニオブ、炭化タンタルなどの原料や、光学レンズ用添加剤、電子材料用原料などに使用され、原料として高純度

品の要請が高まっている。一般に、酸化ニオブまたは酸化タンタルは、原料鉱石を公知の方法に従ってフッ酸で分解し、ニオブまたはタンタルのフッ化物錯塩溶液にアンモニアなどのアルカリを加えて、金属水酸化物を沈殿させ、これを乾燥、焼成することによって金属酸化物が得られる。しかし、上記の方法では、フッ素分の残留と共に、ニオブまたはタンタルの水酸化物は、普通の方法では非常に微細であるため、濾過、乾燥などの工程が複雑となり、高価な設備を要するという問題点があった。

これらの問題点を改善する方法として、特公開49-30354号公報では、ニオブまたはタンタルのフッ化物錯塩溶液に炭酸アンモニウムまたは重炭酸アンモニウムを添加し、ついで加熱して得られる沈殿物を常法に従って焼成処理することを特徴とする、濾過性のよい粗粒状水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの製造方法が開示されている。

一方、特開昭51-10197号公報では、フッ化ニ

オブまたはフッ化タンタル水溶液をアンモニアと反応させて水酸化物を得る際、 $\text{pH}9$ 以上の条件下で処理することにより、前記水酸化物中のフッ素を除去することを特徴とする高純度水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの製造方法が開示されている。

また、本発明者らは先に、フッ素を含むニオブまたはタンタル水酸化物の不純物除去に、硫酸とホウ素を用い処理する精製方法（特願昭62-138385号）を提案したが、これら水酸化物はいずれも乾燥時に固結凝集を起こし、更に酸化物への焼成工程においてはこの現象が顕著に現われ粉砕工程を必要とする。

（発明が解決しようとする問題点）

このように、水酸化ニオブ又は水酸化タンタルは乾燥および焼成において固結をおこしやすく、そのため粉体特性を著しく悪化させる。一方フッ素含有量の高い水酸化ニオブまたは水酸化タンタルから酸化物を得ると固結凝集は幾分緩和されるものの粒子の異常成長や、異常結晶

の生成をみるのみならず、発生するフッ素含有ガスによる設備機器の損耗、作業環境の悪化、更には機器腐蝕による異物の混入等で純度低下を招く。

（問題点を解決するための手段）

本発明はかかる問題点を解決するため種々検討した結果、中性もしくは、塩基性の条件下で品出させた水酸化ニオブまたは水酸化タンタルで、フッ素含有量が8重量%（前記酸化物換算）以下である水酸化物を、酸化物換算重量に対し2重量%以上の酸類で、かつ $\text{pH}6$ 以下の条件下で処理するようにしたことにより、水酸化物の乾燥あるいは焼成により生成するこれら酸化物の固結凝集を防止し、乾燥、焼成の負荷、更には粉砕工程の軽減、省略化が計れることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明において、改質に使用する水酸化ニオブ、水酸化タンタルは周知の方法で合成されたものにも適用できるが、なかんずくニオブまたはタンタルのフッ化物水溶液またはシュウ酸塩

水溶液を添加し $\text{pH}8$ 以上の塩基性領域で品出される、水酸化ニオブまたは水酸化タンタルに適用する場合特に有効である。

なお、酸処理に際しては水酸化ニオブまたは水酸化タンタル中のフッ素含有量は、ニオブまたはタンタルの酸化物換算で8重量%以下であることが望ましく、それ以上のフッ素含有量であると、酸処理による水酸化物の溶解損失を招き経済的でない。

本発明における酸処理は、酸洗浄あるいは水酸化物を酸水溶液中でスラリーとなし攪拌するリバルブ処理を意味し、使用する酸類は硫酸、硝酸および硝酸等の無機酸および酢酸、クエン酸、ギ酸等の有機酸であり、その使用量はニオブまたはタンタルの酸化物換算重量に対し2重量%以上好ましくは5～50重量%で通常は水酸化物の透過分離時、濃度5～20重量%の酸水溶液を用い洗浄、あるいは数分のリバルブ後周知の固液分離操作、例えば濾過、遠心分離、デカンテーション等によってリバルブ媒体から分離

し水洗したのち、付着水分を例えば110～160℃の温度で乾燥すれば、固結凝集のおこらない乾燥物、更にはこれを600～900℃での焼成による酸化物の製造においても、これら固結凝集は殆ど認められない粉体特性の改質された酸化物を得ることができる。

なお、洗浄あるいはリバルブに使用する酸の量が2重量%以下では、残存アルカリのため pH が6以下の酸性域に下らず改質の効果がでない。

本発明における酸処理が、いかなる機構に基づき固結凝集を防止するかは明らかではないが、液の pH 、水素イオン濃度によっておきる現象であろう OH^- と F^- あるいは H_2O と NH_4F の置換、更には乾燥品のBET比表面積の増加からして、細孔状態の変化に基づくものと考察される。

このように本発明は、極めて簡単かつ簡便な操作で所期目的を達成することができるが、以下本発明によって製造された水酸化ニオブまたは水酸化タンタルおよび酸化物の改良された粉

体特性は、水酸化ニオブまたは水酸化タンタルのフッ素含有量や粉体特性は製造方法によって大きく異なり、また焼成酸化物の粉体特性も焼成温度、量、方法等によって異なる。

すなわち、フッ素含有量 0.2重量% (酸化物換算) 以下に減少した水酸化ニオブを、常法に従って乾燥させた 150℃乾燥物を解砕し 100メッシュ篩を通過させた物の粉体特性として BET比表面積、JIS K5101 のカサ比重を参考として示すと、BET比表面積 15~20 m^2/g 、カサ比重 0.3~0.6 g/cc であり粉体は固結凝集した粗粒が多量に存在する。一方本発明方法で前記水酸化物と同一の物を例えば、塩酸を酸化物換算に対して 2~100 重量% 使用して製造した 150℃乾燥物は、指圧で解砕され篩を通過させた物の BET比表面積 70~120 m^2/g 、カサ比重 0.2~0.4 g/cc で粉体は固結凝集が全く見られない。このように本発明方法では BET比表面積 70 m^2/g 以上を有し、粉体特性のすぐれた水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの乾燥物が得

られる。また、前記の水酸化ニオブの乾燥物を、同一条件で両者を常法に従って 800℃で焼成した酸化物を解砕し 30メッシュ篩を通過させた粉体特性としてカサ比重、平均粒径 (自然沈降測定法 D_{50}) を参考として示すと、前者はカサ比重 0.5~0.8 g/cc 、平均粒径 3~15 μm で粉体は固結凝集した粗粒が多量に存在する。一方本発明方法で製造すれば焼成酸化物は解砕することなく篩を通過し、カサ比重 0.2~0.5 g/cc 、平均粒径 0.5~3 μm で粉体は固結、粗粒のない粉体特性のすぐれた酸化物が得られる。

また、フッ素含有量 (酸化物換算) 1~8 重量% と比較的高い水酸化物を本発明方法で処理しても同様の効果が得られるのみならず、得られた乾燥水酸化物を焼成した酸化物は、処理を行わない酸化物よりも粒子成長が著しく少ない酸化物が得られる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

なお、乾燥物は解砕し、100メッシュ篩を通

過させた物を、焼成酸化物の解砕物の粉体特性を測定した。カサ比重は JIS K5101 の方法、平均粒径 (自然沈降法) は島津粒度分布測定装置 SA-CP2形を用い測定した。

実施例 1

テフロン製 500 ml 反応容器にイオン交換水と 25重量% アンモニア水を加えたのち、フッ化ニオブ溶液 (酸化物換算 10重量%) を添加、中性以上の pH9 で水酸化ニオブを晶出しスラリー濃度 8 重量% (酸化物換算) の水酸化ニオブスラリー 400 ml を製造した。以下この水酸化ニオブスラリーを用いた。

上記水酸化ニオブスラリー 400 g (酸化物換算 32 g) をスッチェで濾過したのち、1 L のイオン交換水で洗浄した。この濾過物のフッ素含有量は 0.25重量% (酸化物換算) であった。この物を引き続き酸化物換算重量に対し 25重量% の塩酸量となるよう 8 重量% に希釈した塩酸 100 g で洗浄し、引き続き 500 ml のイオン交換水で洗浄した。ついでこの物を温度 150℃で 20時間

乾燥し粉体特性を測定したが、良好で固結凝集物は全く認められなかった。また、この乾燥物を 800℃で焼成し五酸化ニオブとなしその粉体特性を測定したが、良好で固結凝集物は同様に認められなかった。その結果を第 1 表に示す。また、その SEM 写真を第 1 図に示す。

実施例 2

実施例 1 で製造したスラリー 400 g (酸化物換算 32 g) をスッチェで濾過したのち、1 L のイオン交換水で洗浄した。この濾過物のフッ素含有量は 0.25重量% (酸化物換算) であった。この濾過物を 1 L のテフロン容器に移しイオン交換水 500 ml を加えて再分散させたのち、酸化物換算重量に対し 4 重量% の塩酸量となるよう 35重量%、塩酸 3.7 g を添加し、粉体特性調節の為スラリーの pH5 に調節したのち濾過し引き続き 500 ml のイオン交換水で洗浄した。この物の乾燥物及び焼成酸化物は、実施例 1 と同様に粉体特性は良好で固結凝集物は全く認められず、粉体特性は調節されていた。その結果を第 1 表

に示す。

実施例 3、4、5

他の鉱酸として硝酸、硫酸、または有機酸として酢酸を酸化物換算重量に対し25重量%となるよう8重量%に希釈した液を用い、実施例1と同様に行ない、水酸化ニオブを得た。この物の乾燥物及び焼成酸化物は実施例1と同様に粉体特性は良好で固結した凝集物は全く認められなかった。その結果を第1表に示す。

実施例 6

実施例1で製造したスラリー 100kg (酸化物換算 8 kg) を小型のフィルタープレス機で濾過し、イオン交換水 120ℓ で洗浄した。この物のフッ素含有量は 4.8重量% (酸化物換算) であった。引続き酸化物換算重量に対し20重量%の塩酸となるよう8重量%に希釈した塩酸20kgで洗浄したのちイオン交換水 120ℓ で洗浄した。この物の乾燥物及び焼成酸化物は実施例1と同様に粉体特性は良好で固結凝集物は全く認められなかった。その結果を第1表に示す。

実施例 7、8、9、10

5ℓ テフロン容器にイオン交換水と25重量%アンモニア水を加えたのち、フッ化タンタル溶液 (酸化物換算10重量%) を添加、中性以上のpHで水酸化タンタルを晶出し、スラリー濃度8重量% (酸化物換算) の水酸化タンタルスラリー 4 kg を製造した。以下この水酸化タンタルスラリーを用いた。

上記水酸化タンタルスラリー 400g (酸化物換算 32g) をスッチェで濾過したのち、1ℓ のイオン交換水で洗浄した。この濾過物のフッ素含有量は、0.3重量% (酸化物換算) であった。この物を引続き酸化物換算重量に対し25重量%の鉱酸となるよう塩酸、硝酸、硫酸、または有機酸として酢酸を8重量%に希釈した液で洗浄したのち、引続き 500ml のイオン交換水で洗浄した。この物を 150℃ で20時間乾燥し、粉体特性を測定したが、粉体特性は良好で固結凝集物は全く認められなかった。また、この乾燥物を 800℃ で焼成し、五酸化タンタルとなしその粉

比較例 1

実施例1で製造したスラリー 400g (酸化物換算 32g) をスッチェで濾過したのち、1.5ℓ のイオン交換水で洗浄した。この物を 150℃ で20時間乾燥し粉体特性を測定した。得られた乾燥物は固結凝集した粗粒が多量に存在していた。また、この乾燥物を 800℃ で焼成し粉体特性を測定したが、固結凝集した粗粒が多量に存在していた。その結果を第1表に示す。また、そのSEM写真を第2図に示す。

比較例 2

実施例1で製造したスラリー 100kg (酸化物換算 8 kg) を小型のフィルタープレス機で濾過し、イオン交換水 240ℓ で洗浄した。この物を 150℃ で20時間乾燥し粉体特性を測定した。得られた乾燥物は固結凝集した粗粒が見られた。また、この乾燥物を 800℃ で焼成し粉体特性を測定したが同様に固結凝集した粗粒が見られ、実施例6に比較し粒子は成長していた。その結果を第1表に示す。

体特性を測定したが、良好で固結凝集物は全く認められなかった。その結果を第2表に示す。

比較例 3

上記水酸化タンタルスラリー 400g (酸化物換算 32g) をスッチェで濾過したのち、1.5ℓ のイオン交換水で洗浄した。この物を 150℃ で20時間乾燥し、粉体特性を測定した。得られた乾燥物は固結凝集した粗粒が多量に存在していた。また、この乾燥物を 800℃ で焼成し、粉体特性を測定したが、固結凝集した粗粒が多量に存在していた。その結果を第2表に示す。

(以下空白)



第 1 表

	乾燥水酸化ニオブ			焼成五酸化ニオブ		
	BET (ml/g)	かさ比重 (g/cc)	固結状態 有・無	平均粒径 ($D_{50} \mu\text{m}$)	かさ比重 (g/cc)	固結状態 有・無
実施例1	102	0.24	無	0.59	0.27	無
実施例2	75	0.33	・	0.95	0.35	・
実施例3	87	0.25	・	0.69	0.29	・
実施例4	75	0.27	・	1.00	0.35	・
実施例5	80	0.30	・	0.90	0.32	・
実施例6	82	0.29	・	1.01	0.29	・
比較例1	17	0.37	有	6.1	0.51	有
比較例2	25	0.40	・	3.2	0.42	・

第 2 表

	乾燥水酸化タンタル			焼成五酸化タンタル		
	BET (ml/g)	かさ比重 (g/cc)	固結状態 有・無	平均粒径 ($D_{50} \mu\text{m}$)	かさ比重 (g/cc)	固結状態 有・無
実施例7	95	0.38	無	0.81	0.63	無
実施例8	85	0.40	・	0.92	0.71	・
実施例9	77	0.45	・	1.09	0.75	・
実施例10	80	0.41	・	1.01	0.71	・
比較例3	20	0.61	有	7.5	1.28	有

(発明の効果)

本発明によって製造された水酸化ニオブまたは水酸化タンタルは特別な処理や乾燥方法を利用しなくても常法に従って乾燥するだけでBET比表面積 70 ml/g 以上を有し、粉体特性の改良された良好な乾燥物が得られる。また、この乾燥物を常法に従って焼成すれば、粉砕工程を必要としない粉体特性の改良された良好な酸化物が得られる。

4. 図面の簡単な説明

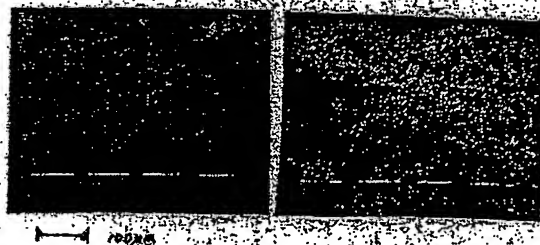
第1図および第2図は本発明における実施例1および比較例1の夫々乾燥水酸化ニオブおよび焼成五酸化ニオブ粉体の粒子構造を示すSEM写真である。

特許出願人 セントラル硝子株式会社

代理人 弁理士 坂本 栄一



第 1 図



第 2 図

